

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

W

PUBLICATION NUMBER : 11067266
PUBLICATION DATE : 09-03-99

APPLICATION DATE : 22-08-97
APPLICATION NUMBER : 09226159

APPLICANT : UBE IND LTD;

INVENTOR : ABE KOJI;

INT.CL. : H01M 10/40

TITLE : LITHIUM SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolyte for enhancing cycle characteristics, electric capacity of a battery, particularly battery characteristics at a low temperature by including propylene carbonate, a chain carbonate, and vinylene carbonate in a nonaqueous solvent.

SOLUTION: The content of propylene carbonate(PC) in a nonaqueous solvent is limited to 10 wt.% or more but 60 wt.% or less, that of chain carbonate is limited to 30 wt.% or more but 80 wt.% or less, and that of vinylene carbonate (VC) is limited to 0.01 wt.% or more but 10 wt.% or less. If the content of PC is excessively small, the dielectric constant of an electrolyte is decreased, if it is excessively large, the viscosity of the electrolyte is increased, and in either case, electric conductivity and electric capacity are decreased. As the chain carbonate, for example, dimethyl carbonate is listed. If its content is excessively small or large, disadvantage is similar to PC. If the content of VC is excessively small, the decomposition of PC occurs, and if it is excessively large, battery characteristics at low temperature are decreased.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-67266

(43)公開日 平成11年(1999) 3 月 9 日

(51)Int.Cl.⁸
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-226159

(22)出願日 平成9年(1997) 8 月22日

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72)発明者 浜本 俊一

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内

(72)発明者 日高 敦男

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内

(72)発明者 仲田 幸夫

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 電池のサイクル特性、電気容量などの電池特性に優れ、しかも低温特性に優れたリチウム二次電池を提供するものである。

【解決手段】 正極と、炭素材料を負極材料とする負極と、非水溶媒に電解質が溶解されてなる電解液とからなるリチウム二次電池であって、前記非水溶媒がプロピレンカーボネート、鎖状カーボネートおよびビニレンカーボネート(VC)を含有するリチウム二次電池に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、炭素材料を負極材料とする負極と、非水溶媒に電解質が溶解されてなる電解液とからなるリチウム二次電池であって、前記非水溶媒がプロピレンカーボネート、鎖状カーボネートおよびビニレンカーボネート（VC）を含有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記非水溶媒中のプロピレンカーボネートの含有量が10重量%以上60重量%以下であり、鎖状カーボネートの含有量が30重量%以上80重量%以下であり、ビニレンカーボネート（VC）の含有量が0.01重量%以上10重量%以下であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記鎖状カーボネートがジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネートから選ばれる少なくとも1種類以上であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、電池のサイクル特性や、低温での電気容量に優れたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、リチウム二次電池は小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。リチウム二次電池は、主に正極、非水電解液および負極から構成されており、特に、 LiCoO_2 などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用の電解液としては、高誘電率溶媒のエチレンカーボネート（EC）やプロピレンカーボネート（PC）などのカーボネート類が好適とされている。

【0003】しかしながら、PC系電解液は負極材料として結晶性の高いグラファイトを用いたリチウム二次電池では、電解液中のPCがグラファイトによって充電時に分解され、良好なサイクル特性が得られないという欠点がある。このため、PCの代わりにECが使用されているが、ECの融点が37～39℃と高いことから電池の低温特性が改善できないという課題があった。

【0004】電池の低温特性を向上させるために種々の方法が提案されており、例えば、特開平6-52887号公報には、電解液溶媒としてグラファイト負極で分解せず、凝固点がECより低いVC（凝固点22℃）と沸点150℃以下の低沸点溶媒との混合溶媒の使用が提案されている。この方法では混合溶媒中のVCの割合は20から80容量%が好ましいとされ、VCとDMCが等容量での電解液が例示されている。また、特開平7-220756号公報ではVCとPCとを混合することによりVCの凝固点が低下することが述べられており、VCとPCとの等容量の電解液が開示されている。特開平8-96852号公報には、PCの代わりにVCを高誘電

率溶媒として使用し、鎖状エステルと混合して使用する方法が提案されており、VCの割合が20容量%から60容量%が好ましいとされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの従来の方法では、いずれもグラファイト負極での使用が可能になったとはいえ、電解液溶媒として凝固点が比較的高いVCをかなり多く使用するため、低温での電池特性がなお満足できるものではなかった。しかも、VCは他の溶媒に比較して高価であり、多量に用いるのは原料コストの上昇となるので現実的ではなかった。

【0006】本発明は、前記のようなリチウム二次電池用電解液に関する課題を解決し、電池のサイクル特性や電気容量、特に低温での電池特性に優れたリチウム二次電池用電解液を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、高誘電率溶媒としてECやVCより凝固点のはるかに低いPC（凝固点-55℃）を選択し、さらに低粘度の鎖状カーボネートおよびVCとからなる非水溶媒に電解質を溶解させた電解液が、グラファイト負極でもPCが分解せず、しかも低温で極めて優れた電池特性を示すという驚くべき事実を見出し本発明に至った。

【0008】本発明は、正極と、炭素材料を負極材料とする負極と、非水溶媒に電解質が溶解されてなる電解液とからなるリチウム二次電池であって、前記非水溶媒がプロピレンカーボネート、鎖状カーボネートおよびビニレンカーボネート（VC）を含有することを特徴とするリチウム二次電池に関する。前記非水溶媒において、PCの含有量が過度に少ないと電解液の誘電率が低くなり、また、過度に多いと電解液の粘度が大きくなり、いずれの場合も電気伝導度が低下し、電気容量が低くなるので、PCの含有量は10重量%以上60重量%以下が好ましい。

【0009】また、前記非水溶媒において、鎖状カーボネートの含有量が過度に少ないと電解液の粘度が大きくなり、また、過度に多いと誘電率が低くなり、いずれの場合も電気伝導度が低下して、電気容量が小さくなるので、鎖状カーボネートは30重量%以上80重量%以下が好ましい。

【0010】さらに、前記非水溶媒において、VCの含有量が過度に少ないとグラファイト負極でPCの分解が起りやすくなり、また、過度に多いと低温での電池特性が悪くなるので、非水溶媒中に含有されるVCの割合は、0.01重量%以上10重量%以下が好ましく、特に0.1重量%以上5重量%以下が好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明においてPCの一部を他の高誘電率溶媒の少なくとも1種類以上と置換することが

できる。そのような高誘電率溶媒としては、例えば、EC、ブチレンカーボネート(BC)などの環状カーボネート類が好適に挙げられる。この場合、PCと他の高誘電率溶媒とはPCが最も多くなるような組成比で用いることが好ましい。

【0012】鎖状カーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、メチルブチルカーボネート(MBC)などが挙げられる。これらの鎖状カーボネートは一種類で使用してもよく、また二種類以上組み合わせて使用してもよい。

【0013】本発明で使用される電解質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ などが挙げられる。これら電解質は一種類で使用してもよく、二種類以上組み合わせて使用してもよい。これら電解質は、前記の非水溶媒に通常0.1～3M、好ましくは0.5～1.5Mの濃度で溶解されて使用される。

【0014】本発明の電解液は、例えば、前記非水溶媒のPC、鎖状カーボネートおよびVCを混合し、これに前記電解質を溶解することにより得られる。

【0015】本発明の電解液は、リチウム二次電池の構成部材として好適に使用される。二次電池を構成する電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

【0016】例えば、正極材料(正極活物質)としてはクロム、バナジウム、マンガン、鉄、コバルトおよびニッケルからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属とリチウムとの複合金属化合物が使用される。このような複合金属化合物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 などが挙げられる。

【0017】正極は、前記正極材料をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤およびポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などの結着剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウムやステンレス製の箔やラス板に圧着して50℃～250℃程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

【0018】負極(負極活物質)としては、リチウムを吸蔵・放出可能なグラファイトが挙げられる。例えば、人造黒鉛、天然黒鉛が好ましい。なお、グラファイトのような粉末材料はエチレンプロピレンジエンモノマー(EPDM)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などの結着剤と混練して負極材料として使用される。

【0019】リチウム二次電池の構成は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレ

ータを有するコイン電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。

【0020】

【実施例】次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、これらは、本発明を何ら限定するものではない。

【0021】実施例1

〔電解液の調製〕プロピレンカーボネート(PC)を33重量%、ジメチルカーボネート(DMC)を66重量%、およびビニレンカーボネートを1重量%となるように非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を1Mの濃度になるように溶解して電解液を調製した。

【0022】〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕 LiCoO_2 (正極活物質)を70重量%、アセチレンブラック(導電剤)を20重量%、ポリテトラフルオロエチレン(結着剤)を10重量%の割合で混合し、これを圧縮成型して正極を調製した。天然黒鉛(負極活物質)を95重量%、エチレンプロピレンジエンモノマー(結着剤)を5重量%の割合で混合し、これを圧縮成型して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の電解液を含浸させてコイン電池(直径20mm、厚さ3.2mm)を作製した。このコイン電池を用いて、室温(25℃)において、定電流0.3mAで終止電圧4.2Vまで充電した後、終止電圧2.7Vまで放電した。この室温での放電容量を100%とし、同じように室温で充電した後、-20℃にして放電を行い、このときの放電容量は室温との放電容量比で90%であった。結果を表1に示す。

【0023】実施例2～実施例8および比較例1～比較例8

電解液組成などを表1～表3記載のように代えた以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製して充放電試験を行った。

【0024】実施例9

正極活物質を LiCoO_2 から LiMn_2O_4 に代えて終止電圧4.3Vまで充電した後、終止電圧3.5Vまで放電した以外は実施例1と同様に充放電試験を行い、結果を表2に示す。

【0025】実施例10

負極活物質を天然黒鉛から人造黒鉛(大阪ガス製 MCB)に代えた以外は実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製して充放電試験を行った。結果を表2に示す。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、負極でのPC分解が抑制され、しかも低温での電池特性に優れたリチウム二次

電池を提供することができる。

【0027】

【表1】

	正極	負極	溶 媒 (重量比)	放電容量比 (%)	
				室 温	- 2 0 ℃
実施例 1	LiCoO ₂	天然黒鉛	VC/PC/DMC 1/33/66	1 0 0	9 0
実施例 2	LiCoO ₂	天然黒鉛	VC/PC/DEC 1/49.5/49.5	1 0 0	8 2
実施例 3	LiCoO ₂	天然黒鉛	VC/PC/DMC 0.1/49.95/ 49.95	1 0 0	8 7
実施例 4	LiCoO ₂	天然黒鉛	VC/PC/MEC 1/49.5/49.5	1 0 0	8 5
実施例 5	LiCoO ₂	天然黒鉛	VC/PC/MPC 1/49.5/49.5	1 0 0	8 3
実施例 6	LiCoO ₂	天然黒鉛	VC/PC/MBC 1/49.5/49.5	1 0 0	8 2

【0028】

【表2】

	正極	負極	溶 媒 (重量比)	放電容量比 (%)	
				室 温	- 2 0 °C
実施例 7	LiCoO ₂	天然黒鉛	VC/PC/DMC 5/47.5/47.5	1 0 0	8 4
実施例 8	LiCoO ₂	天然黒鉛	VC/PC/EC/DMC 1/20/19/60	1 0 0	8 5
実施例 9	LiMn ₂ O ₄	天然黒鉛	VC/PC/DEC 1/49.5/49.5	1 0 0	8 5
実施例 1 0	LiCoO ₂	人造黒鉛	VC/PC/DMC 1/33/66	1 0 0	8 6
比較例 1	LiCoO ₂	天然黒鉛	PC/DMC 1/4	充電時に電解 液が分解し充 放電不可	充電時に電解 液が分解し充 放電不可
比較例 2	LiCoO ₂	天然黒鉛	PC/DMC 1/2	充電時に電解 液が分解し充 放電不可	充電時に電解 液が分解し充 放電不可

【0029】

【表3】

	正極	負極	溶 媒 (重量比)	放電容量比 (%)	
				室 温	- 2 0℃
比較例 3	LiCoO ₂	天然黒鉛	PC/DEC 1/2	充電時に電解 液が分解し充 放電不可	充電時に電解 液が分解し充 放電不可
比較例 4	LiCoO ₂	天然黒鉛	EC/DMC 1/1	1 0 0	6 0
比較例 5	LiCoO ₂	天然黒鉛	VC/DMC 1/1	1 0 0	6 5
比較例 6	LiCoO ₂	天然黒鉛	VC/PC 1/1	1 0 0	6 4
比較例 7	LiCoO ₂	天然黒鉛	VC/PC 5/95	充電時に電解 液が分解し充 放電不可	充電時に電解 液が分解し充 放電不可
比較例 8	LiCoO ₂	天然黒鉛	VC/PC/DMC 20/40/40	1 0 0	6 6

フロントページの続き

(72)発明者 安部 浩司

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内